# BEST AVAILABLE COPY



# 日本 国 特 許 庁 25.6.2004 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2004年 3月12日

出 願 番 号 Application Number:

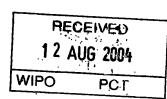
特願2004-070573

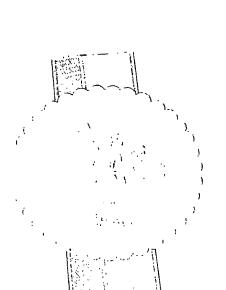
[ST. 10/C]:

[JP2004-070573]

出 願 人
Applicant(s):

大日本インキ化学工業株式会社





#### PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 7月30日

) 1





【書類名】 特許願 【整理番号】 PX030613 【あて先】 特許庁長官殿 【国際特許分類】 C07D311/58 C09K 19/34

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県さいたま市北区宮原町3-284-1-301

【氏名】 松本 隆

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市本町3-11-2-A-202

【氏名】 楠本 哲生

【特許出願人】

【識別番号】 000002886

【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088764

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 勝利 【電話番号】 03-5203-7754

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003-186941 【出願日】 平成15年 6月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008257 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1 【物件名】 要約書 1 【包括委任状番号】 0214178



# 【書類名】特許請求の範囲

# 【請求項1】

一般式(1)

【化1】

$$R^{1}-(A^{1}-Z^{1})_{a}-(A^{2}-Z^{2})_{b}-(Z^{3}-A^{3})_{c}-(Z^{4}-A^{4})_{d}-R^{2}$$
(1)

(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は各々独立的に水素原子、炭素数 $1\sim12$ のアルキル基又は炭素数 $2\sim12$ のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する1個の $CH_2$ 基又は隣接していない2個以上の $CH_2$ 基は0及び/又はSに置換されてもよく、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はF又はC1に置換されてもよく、

 $A^1$  、 $A^2$  、 $A^3$ 及び $A^4$ はそれぞれ独立的に

- (a) トランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する1個のCH2基又は隣接していない2個のCH2基は0及び/又はSに置換されてもよい)
- (b) 1,4-フェニレン基(この基中に存在する1個又は2個以上のCH基はNに置換されてもよい)
- (c) 1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビシクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基及び1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基

からなる群より選ばれる基であり、上記の基(a)、基(b)及び基(c)はCN又はハロゲンで置換されていてもよく、

 $Z^1$  、 $Z^2$  、 $Z^3$ 及び $Z^4$ はそれぞれ独立的に $-CH_2$ CH $_2$  -、 $-CH_2$ CH $_3$  ) CH $_2$  -、 $-CH_2$ CH (CH $_3$ ) CH $_4$  -、 $-CH_3$ CH $_4$  -、 $-CH_3$ CH $_5$  -、 $-CH_4$ CH $_5$  ) CH $_5$  -、 $-CH_4$ CH $_5$  ) CH $_5$  -、 $-CH_4$ CH $_5$  ) CH $_5$  -、 $-CH_5$ CH $_5$  -  $-CH_5$ C

a、b、c及びdはそれぞれ独立的に0、1又は2を表し、

 $\mathbb{W}^1$ 及び $\mathbb{W}^2$ はそれぞれ独立的にF、C1、 $-CF_3$ 、 $-CF_2$ H、 $-OCF_3$ 又は $-OCF_2$ Hを表す。)で表される化合物。

#### 【請求項2】

一般式(1)において、 $R^1$ 及び $R^2$ がそれぞれ独立的に炭素数 $1\sim7$ のアルキル基又は炭素数 $2\sim7$ のアルケニル基(この基中に存在する1個の $CH_2$ 基は酸素原子に置換されてもよい)であり、 $W^1$ 及び $W^2$ が共にフッ素原子である請求項1記載の化合物。

#### 【請求項3】

一般式(1)において、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 及び $A^4$ がそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基、1個又は2個以上のフッ素原子に置換されてもよい1,4-フェニレン基又は1,4-ビシクロ[2.2.2]オクチレン基である請求項1記載の化合物。

#### 【請求項4】

一般式(1)において $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 及び $Z^4$ がそれぞれ独立的に-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF=CF-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-C=C-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-又は単結合である請求項1記載の化合物。

#### 【請求項5】

一般式(1)において、a、b、c及びdの合計が1、2又は3である請求項1記載の化合物。

# 【請求項6】

一般式(1)において、 $R^1$ 及び $R^2$ がそれぞれ独立的に炭素数1~7のアルキル基又は炭素数2~7のアルケニル基(この基中に存在する1個の $CH_2$ 基は酸素原子に置換されてもよい)であり、 $W^1$ 及び $W^2$ が共にフッ素原子であり、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 及び $A^4$ がそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基、1個又は2個以上のフッ素原子に置換されてもよい1,4-フェ



ニレン基又は1,4-ビシクロ[2.2.2]オクチレン基であり、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 及び $Z^4$ がそれぞれ独立的に-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF=CF-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-C≡C-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-又は単結合であり、a、b、c及びdの合計が1、2又は3である請求項1記載の化合物。

#### 【請求項7】

請求項1~6記載の化合物を1種又は2種以上含有する液晶組成物。

#### 【請求項8】

一般式(2)

【化2】

$$R^3-B^1-Y^1-(B^2-Y^2)_p-R^4$$
 (2)

(式中、 $\mathbb{R}^3$ 及び $\mathbb{R}^4$ はそれぞれ独立的に請求項1記載の一般式(1)における $\mathbb{R}^1$ と同じ意味を表し、

 $B^1$ 及び $B^2$ はそれぞれ独立的に請求項1記載の一般式(1)における $A^1$ と同じ意味を表し、 $Y^1$ 及び $Y^2$ はそれぞれ独立的に請求項1記載の一般式(1)における $Z^1$ と同じ意味を表し、 $Y^2$ 及び $B^2$ が複数存在する場合は、それらは同一でもよく異なっていてもよく、 $P^1$ は $D^2$ 0、 $D^3$ 1又は $D^3$ 2である。)で表される化合物を $D^3$ 1種以上含有する請求項 $D^3$ 2記載の液晶

# 【請求項9】

組成物。

一般式(3a)、一般式(3b)及び一般式(3c)からなる群 【化3】

$$\mathbb{R}^{5}-\mathbb{B}^{3}-(\mathbb{Y}^{3}-\mathbb{B}^{4})_{q}-\mathbb{Y}^{4}$$
 $\mathbb{L}^{1}$ 
 $\mathbb{L}^{2}$ 
 $\mathbb{L}^{3}$ 
 $\mathbb{L}^{3}$ 
 $\mathbb{L}^{3}$ 

$$R^{5}-B^{3}-(Y^{3}-B^{4})_{q}-Y^{4}-\underbrace{\sum_{t=10}^{L^{8}}(Y^{5}-B^{5})_{r}-L^{9}}_{L^{9}}$$
 (3c)

(式中、R<sup>5</sup>は請求項1記載の一般式(1)におけるR<sup>1</sup>と同じ意味を表し、

 $B^3$ 、 $B^4$ 及び $B^5$ はそれぞれ独立的に請求項1記載の一般式(1)における $A^1$ と同じ意味を表し

 $Y^3$ 、 $Y^4$ 及び $Y^5$ はそれぞれ独立的に請求項1記載の一般式(1)における $Z^1$ と同じ意味を表し

 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^4$ 、 $L^5$ 、 $L^6$ 、 $L^7$ 、 $L^8$ 、 $L^{10}$ 、 $L^{11}$ 及び $L^{12}$ はそれぞれ独立的にH又はFを表し、q及びrはそれぞれ独立的に0、1又は2であるが、q及びrの和は2以下であり、 $L^3$ 及び $L^9$ はそれぞれ独立的に-H、-F、-C1-、CN、-CF3-、-CF2-、-OCH2F、-OCH52、-OCF3、-CH2CF3又は請求項1における $R^1$ と同じ意味を表す。)から選ばれる1種又は2種以上の化合物を含有する請求項7記載の液晶組成物。

#### 【請求項10】

請求項8記載の一般式(2) から選ばれる化合物を1種又は2種以上含有し、請求項9記載の一般式(3a)、一般式(3b)及び一般式(3c)からなる群から選ばれる化合物を1種又は2種以上含有する請求項7記載の液晶組成物。



# 【請求項11】

一般式(1)で表される化合物の含有率が2~30質量%の範囲である請求項7~10のいずれかに記載の液晶組成物。

# 【請求項12】

誘電率異方性値が負である請求項7~10のいずれかに記載の液晶組成物。

#### 【請求項13】

請求項7~12のいずれかに記載の液晶組成物を用いた液晶表示素子。

#### 【請求項14】

アクティブマトリックス駆動される請求項13記載の液晶表示素子。

#### 【請求項15】

垂直配向方式で表示される請求項14記載の液晶表示素子。



#### 【書類名】明細書

【発明の名称】クロマン誘導体及びこの化合物を含有する液晶組成物

#### 【技術分野】

[0001]

本発明はクロマン誘導体及びこれを用いた液晶組成物、さらにこれを用いた液晶表示素子に関する。

#### 【背景技術】

[0002]

液晶表示素子は、低電圧作動、薄型表示等の優れた特徴から、現在広く用いられている。従来の液晶表示素子、特に中小型のものの表示方式にはTN(ねじれネマチック)、STN (超ねじれネマチック)、又はTNをベースにしたアクティブマトリックス (TFT:薄膜トランジスタ)等があり、これらは誘電率異方性値が正の液晶組成物を利用するものである

# [0003]

しかし、これら表示方式の欠点の一つとして視野角の狭さがあり、近年高まっている液晶パネルへの大型化の要求に伴い、その改善が大きな課題となっている。この解決策として近年、垂直配向方式、IPS(インプレインスイッチング)等の表示方式が新たに実用化されてきた。垂直配向方式は液晶分子の垂直配向を利用して視野角の改善を図った方式であり、誘電異方性値が負の液晶組成物が使用される。またIPSは、ガラス基板に対して水平方向の横電界を用いて液晶分子をスイッチングさせることで視野角の改善を図った方法であり、誘電異方性値が正又は負の液晶組成物が使用される。このように、視野角改善のために有効な表示方式である垂直配向方式及びIPSには誘電率異方性値が負である液晶化合物ならびに液晶組成物が必要であり、強く要望されるようになってきた。しかしながら、前記の通り従来の表示方式は誘電率異方性値が正である液晶組成物を用いたものが主流であったため、誘電率異方性値が負である液晶化合物や液晶組成物についてはその開発が十分であるとは言えない。

#### [0004]

誘電率異方性値が負の液晶化合物として、2,3-ジフルオロフェニレン骨格を有する液晶化合物(特許文献 1 参照)及び3,4-ジフルオロ-5,6,7,8-テトラヒドロナフタレン骨格を有する液晶化合物(特許文献 2 参照)が開示されている。しかしこれらの化合物は、誘電率異方性値の絶対値は必ずしも十分には大きくなく、前述の液晶表示素子開発の妨げとなっており、誘電率異方性値が負であってその絶対値の大きい化合物の開発が求められていた。

#### [0005]

【特許文献1】独国特許出願公開第19522145号

【特許文献2】独国特許出願公開第3906058号

#### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### [0006]

誘電率異方性が負であってその絶対値が大きい液晶化合物を提供することであり、これ を用いた液晶組成物及び液晶表示素子を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### [0007]

本発明者は、クロマン誘導体及びこれを用いたネマチック液晶組成物を検討した結果、本件発明を完成するに至った。

#### [0008]

本発明は、一般式(1)

[0009]



#### [0010]

(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は各々独立的に水素原子、炭素数 $1\sim12$ のアルキル基又は炭素数 $2\sim12$ のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する1個の $CH_2$ 基又は隣接していない2個以上の $CH_2$ 基は0及び/又はSに置換されてもよく、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はF又はC1に置換されてもよく、

 $A^1$  、 $A^2$  、 $A^3$ 及び $A^4$ はそれぞれ独立的に

- (a) トランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する1個のCH2基又は隣接していない2個のCH2基は0及び/又はSに置換されてもよい)
- (b) 1,4-フェニレン基(この基中に存在する1個又は2個以上のCH基はNに置換されてもよい)
- (c) 1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビシクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基及び1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基

からなる群より選ばれる基であり、上記の基(a)、基(b)及び基(c)はCN又はハロゲンで置換されていてもよく、

a、b、c及びdはそれぞれ独立的に0、1又は2を表し、

 $W^1$ 及び $W^2$ はそれぞれ独立的にF、C1、 $-CF_3$ 、 $-CF_2$ H、 $-OCF_3$ 又は $-OCF_2$ Hを表す。)で表されるクロマン誘導体及びこれを用いた液晶組成物、さらにこれを用いた液晶表示素子を提供する。

#### 【発明の効果】

#### [0011]

本発明のクロマン誘導体は、誘電率異方性が負であってその絶対値が大きい特徴を有する。当該化合物を構成部材とする液晶組成物及び液晶表示素子は、垂直配向方式、IPS等の液晶表示素子として有用である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### [0012]

一般式(1)で表される化合物は多くの化合物を包含するものであるが、次に記載の化 合物が好ましい。

# [0013]

一般式(1)において $\mathbb{R}^1$ 及び $\mathbb{R}^2$ はそれぞれ独立的に、炭素数 $1\sim12$ のアルキル基、炭素数 $2\sim12$ のアルケニル基、炭素数 $1\sim12$ のアルコキシル基によって置換された素数 $1\sim7$ のアルキル基又は炭素数 $1\sim5$ のアルコキシル基によって置換された炭素数 $2\sim7$ のアルケニル基を表すことが好ましく、炭素数 $1\sim12$ のアルキル基、炭素数 $2\sim12$ のアルケニル基がより好ましく、具体的には

-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> CH<sub>2</sub> CH

# [0014]

 $A^1$  、 $A^2$  、 $A^3$ 及び $A^4$ はそれぞれ独立的に、トランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中

出証特2004-3067659



に存在する1個のCH2基又は隣接していない2個のCH2基が0に置換されているものを含む)、1,4-フェニレン基(この基中に存在する1個又は2個以上のCH基がNに置換されているものを含む)、1,4-シクロへキセニレン基、1,4-ビシクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基又は1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基もしくはこれらの水素原子がフッ素原子で置換された置換基を表すことが好ましく、トランス-1,4-シクロへキシレン基、1,4-フェニレン基、フッ素置換された1,4-フェニレン基又は1,4-ビシクロ[2.2.2]オクチレン基がより好ましい。

#### [0015]

#### [0016]

 $W^1$ 及び $W^2$ はそれぞれ独立的に、F、C1、 $-CF_3$ 、 $-CF_2$ H、 $-OCF_3$ 又は $-OCF_2$ Hを表すことが好ましいが、F又はC1がより好ましく、Fが特に好ましい。

#### [0017]

a、b、c及びdはそれぞれ独立的に、0、1又は2を表すが、 $1 \le a+b+c+d \le 3$ を満たすことが好ましく、 $1 \le a+b+c+d \le 2$ を満たすことがより好ましい。

#### [0018]

さらに詳述すると、一般式(1)の化合物の中で、特に好ましい化合物として式群1に記載した化合物を挙げることができる。

#### [0019]



[0020]

(式中、R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> は各々独立的に-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> CH<sub>3</sub>、-CH=CH<sub>2</sub>、-CH=CHCH<sub>3</sub> (E体)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> CH=CH<sub>2</sub>、-(出証特2004-3067659



CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>3</sub>(E体)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH=CH<sub>2</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH=CHCH<sub>3</sub>(E体)、-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH=CH<sub>2</sub>、-OCH<sub>3</sub>、-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>、-O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>、-OCF<sub>3</sub>又は-OCF<sub>2</sub>Hを表す。)

一般式(1)で表される化合物と混合して使用することのできるネマチック液晶化合物の好ましい代表例としては、 本発明の提供する組成物においては、その第一成分として一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種含有するが、その他の成分として特に以下の第二から第四成分から少なくとも1種含有することが好ましい。

即ち、第二成分はいわゆるフッ素系(ハロゲン系)の液晶化合物であって、以下の一般式(4a)から(4c)で示される化合物からなるものである。

[0021]

【化3】

 $R^{6}-C^{1}-X^{1}-Q^{1}-P^{1}$  (4 a)

 $R^{6}-C^{1}-X^{1}-C^{2}-X^{2}-Q^{1}-P^{1}$  (4b)

 $R^{6}-C^{1}-X^{1}-C^{2}-X^{2}-C^{3}-X^{3}-O^{1}-P^{1}$  (4c)

[0022]

上式中、 $R^6$ は炭素原子数 $1\sim120$ アルキル基を表し、これらは直鎖状であってもメチル又はエチル分岐を有していてもよく、 $3\sim6$ 員環の環状構造を有していてもよく、基内に存在する任意の $-CH_2$ -は-O-、-CH=CH-、-CF=CF-、-CF=CH-、-CF=CF-又は-C=C-により交換されていてもよく、基内に存在する任意の水素原子はフッ素原子又はトリフルオロメトキシ基により置換されていてもよいが、炭素原子数 $2\sim7$ の直鎖状1-アルケニル基、炭素原子数 $2\sim7$ の直鎖状1-アルケニル基、炭素原子数 $1\sim30$ アルコキシル基により置換された炭素原子数 $1\sim50$ アルキル基が好ましい。また、分岐により不斉炭素が生じる場合には、化合物として光学活性であってもラセミ体であってもよい。

 $C^1$ 、 $C^2$ 及び $C^3$ はそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基、トランスデカヒ ドロナフタレン-トランス-2.6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていても よい1,4-フェニレン基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2, 6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、フッ素原子により置換されていてもよい1.4-シクロヘキセニレン基、1.3-ジオキサン-トランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基又はピリジン-2,5-ジイル 基を表すが、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、トランスデカヒドロナフタレン-トラン ス-2,6-ジイル基、フッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基又は  $1\sim2$ 個のフッ素原子により置換されていてもよい1.4-フェニレン基が好ましい。特に $\mathbb{C}^2$ が トランス-1,4-シクロヘキシレン基又はトランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジ イル基である場合に、 $C^1$ はトランス-1,4-シクロヘキシレン基であることが好ましく、 $C^3$ がトランス-1.4-シクロヘキシレン基又はトランスデカヒドロナフタレン-トランス-2.6-ジイル基である場合に $\mathbb{C}^2$ 及び $\mathbb{C}^1$ はトランス-1,4-シクロヘキシレン基であることが好まし い。また、(4c)において $C^1$ はトランス-1,4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。  $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ は連結基であって、それぞれ独立的に単結合、エチレン基(-CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> -)、1,2-プロピレン基(-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-及び-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-)、1,4-ブチレン基、-COO-、-OCO-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF2O-、-CH=CH-、-CH=CF-、-CF=CH-、-CF=CF-、-C=C-又は-CH=NN=CH-を表すが、単結 合、エチレン基、1,4-ブチレン基、-COO-、-OCF2-、-CF2O-、-CF=CF-又は-C≡C-が好まし く、単結合又はエチレン基が特に好ましい。また、(4b)においてはその少なくとも1個が 、(4c)においてはその少なくとも2個が単結合を表すことが好ましい。

 $Q^1$  は芳香環であり以下の一般式(5a)~(5c)で表すことができる。

[0023]



#### [0024]

式中、 $M^1 \sim M^{10}$ はそれぞれ独立的に水素原子あるいはフッ素原子を表すが、(5a)において、 $M^1$  及び $M^3$  の少なくとも1個はフッ素原子であることが好ましく、 $M^1$  及び $M^3$  が共にフッ素原子であることが好ましい。(5b) において、 $M^4$ 、 $M^6$  及び $M^7$  の少なくとも1個はフッ素原子であることが好ましく、 $M^4$ 、 $M^6$  及び $M^7$  の少なくとも二つがフッ素原子であることがさらに好ましく、 $M^4$ 、 $M^6$  及び $M^7$  が全てフッ素原子であることが特に好ましい。

末端基P<sup>1</sup>はアルコキシル基、アルキル基、アルケニル基又はアルケニルオキシ基を表す

第三成分は誘電率異方性が0付近の非極性液晶であり、以下の一般式(8a)~(8c)で示される化合物からなるものである。

[0025]

【化5】

 $R^8-C^7-X^7-C^8-P^3$  (8a)

 $R^8 - C^7 - X^7 - C^8 - X^8 - C^9 - P^3$  (8b)

 $R^{8}-C^{7}-X^{7}-C^{8}-X^{8}-C^{9}-X^{9}-C^{10}-P^{3}$  (8c)

# [0026]

上式中、 $R^8$ 及び $P^3$ はそれぞれ独立的に炭素原子数 $1\sim12$ のアルキル基を表し、これらは直鎖状であってもメチル又はエチル分岐を有していてもよく、 $3\sim6$ 員環の環状構造を有していてもよく、基内に存在する任意の $-CH_2$ - $U-CH_2$ 

# [0027]

 $C^7$ 、 $C^8$ 、 $C^9$ 及び $C^{10}$ はそれぞれ独立的に、トランス-1,4-シクロへキシレン基、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、 $1\sim2$ 個のフッ素原子あるいはメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、 $1\sim2$ 0のフッ素原子により置換されていてもよいたカラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、 $1\sim2$ 0のフッ素原子により置換されていてもよい1,4-シクロへキセニレン基、1,3-ジオキサン-トランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基又はピリジン-2,5-ジイル基、10以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、 $1\sim2$ 0のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、 $1\sim2$ 0のフッ素原子により置換されていてもよい1,4-シクロへキセニレン基、1,3-ジオキサン-トランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基又はピリジン-2,5-ジイル基は10以内であることが好ましく、他の環はトランス-1,4-シクロへキシレン基あるいは $1\sim2$ 0のフッ素原子又はメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニ



レン基であることが好ましい。

 $X^7$ 、 $X^8$ 及び $X^9$  は連結基であって、それぞれ独立的に単結合、エチレン基( $-CH_2CH_2-$ )、1, 2-プロピレン基( $-CH(CH_3)CH_2-$ 及び $-CH_2CH(CH_3)-$ )、1, 4-ブチレン基、-COO-、-OCO-、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、-CH=CH-、-CH=CF-、-CF=CH-、-CF=CF-、-C=C-又は-CH=NN=CH-を表すが、単結合、エチレン基、1, 4-ブチレン基、-COO-、-OCO-、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、-CF=CF-、-C=C-又は-CH=NN=CH-が好ましく、(8 b) においてはその少なくとも1個が、(8 c) においてはその少なくとも2 個が単結合を表すことが好ましい。

(8a)におけるより好ましい形態は以下の一般式(9a) $\sim$ (9h)で表すことができる。 【0028】

【化6】

$$R^{9}-C^{11}-C^{12}-R^{10} \qquad (9 a) \qquad R^{9}-C^{13} \qquad (9 e)$$

$$R^{9}-C^{13} = -C^{14}-R^{10} \qquad (9 b) \qquad R^{9}-C^{13} = -C^{14}-R^{10} \qquad (9 f)$$

$$R^{9}-C^{13} = -C^{14}-R^{10} \qquad (9 c) \qquad R^{9}-C^{13} = -C^{14}-R^{10} \qquad (9 g)$$

$$R^{9}-C^{13} = -C^{14}-R^{10} \qquad (9 d) \qquad R^{9}-C^{15} = -C^{16}-R^{10} \qquad (9 h)$$

[0029]

上記各式中、 $R^9$ 及び $R^{10}$ はそれぞれ独立的に炭素原子数1~7の直鎖状アルキル基、炭素原子数2~7の直鎖状1-アルケニル基、炭素原子数4~7の直鎖状3-アルケニル基、炭素原子数1~3の直鎖状アルコキシル基又は末端が炭素原子数1~3のアルコキシル基により置換された炭素原子数1~5の直鎖状アルキル基を表すが、少なくとも一方は炭素原子数1~7の直鎖状アルキル基、炭素原子数2~7の直鎖状1-アルケニル基又は炭素原子数4~7の直鎖状3-アルケニル基を表す。ただし、 $C^{11}$ 、 $C^{13}$ 及び $C^{15}$ が芳香環の場合、対応する $R^9$ は1-アルケニル基及びアルコキシル基を除き、 $C^{12}$ 、 $C^{14}$ 及び $C^{16}$ が芳香環の場合、対応する $C^{10}$ は1-アルケニル基及びアルコキシル基を除く。

# [0030]

 $C^{11}$ 及び $C^{12}$ はそれぞれ独立的にトランス-1.4-シクロヘキシレン基、トランスデカヒド ロナフタレン-トランス-2.6-ジイル基、1~2個のフッ素原子あるいはメチル基により置換 されていてもよい1.4-フェニレン基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよい ナフタレン-2,6-ジイル基、1~2個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒド ロナフタレン-2,6-ジイル基、1~2個のフッ素原子により置換されていてもよい1,4-シク ロヘキセニレン基、1,3-ジオキサン-トランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基 又はピリジン-2.5-ジイル基を表すが、各化合物において、トランスデカヒドロナフタレ ン-トランス-2.6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレ ン-2,6-ジイル基、1~2個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタ レン-2,6-ジイル基、フッ素原子により置換されていてもよい1,4-シクロヘキセニレン基 、1,3-ジオキサン-トランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基又はピリジン-2,5-ジイル基は1個以内であることが好ましく、その場合の他方の環はトランス-1.4-シクロへ キシレン基あるいは1~2個のフッ素原子又はメチル基により置換されていてもよい1,4-フ ェニレン基である。 $C^{13}$ 及び $C^{14}$ はそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基、 トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1~2個のフッ素原子あるいはメ チル基により置換されていてもよい1.4-フェニレン基、1個以上のフッ素原子により置換 されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1~2個のフッ素原子により置換されていて もよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基を表すが、各化合物において、トランスデ



カヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基は1個以内であることが好ましく、その場合の他方の環はトランス-1,4-シクロヘキシレン基あるいは1~2個のフッ素原子又はメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基である。 $C^{15}$ 及び $C^{16}$ はそれぞれ独立的に1~2個のフッ素原子あるいはメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基、1個以上のフッ素原子あるいはメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基を表すが、各化合物において1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1~2個のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基は1個以内であることが好ましい。

(8b)におけるより好ましい形態は以下の一般式 $(1\ 0\ a)$ ~ $(1\ 0\ m)$ で表すことができる

[0032]

上式中、 $C^{11}$ 、 $C^{12}$ 、 $C^{13}$ 、 $C^{14}$ 、 $C^{15}$ 及び $C^{16}$ は前述の意味を表し、 $C^{17}$ は $C^{11}$ と、 $C^{18}$ は $C^{13}$ と、 $C^{19}$ は $C^{15}$ とそれぞれおなじ意味を表す。また、上記各化合物において、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1~2個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、フッ素原子により置換されていてもよい1,4-シクロヘキセニレン基、1,3-ジオキサン-トランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基又はピリジン-2,5-ジイル基は1個以内であることが好ましく、その場合の他方の環はトランス-1,4-シクロヘキシレン基あるいは1~2個のフッ素原子又はメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基である。

次に(8c)におけるより好ましい形態は以下の一般式(11a) $\sim$ (11f)で表すことができる。

[0033]



$$R^9-C^{11}-C^{12}-C^{17}-C^{20}-R^{10}$$
 (1 1 a)

$$R^{9}-C^{13}-C^{14}-C^{18}$$
 (1 1 b)

$$R^9-C^{13}-C^{14}-C^{18}$$
  $O-C^{21}-R^{10}$  (11c)

$$R^9-C^{13}-C^{14}$$
 O (1 1e)

$$R^9-C^{13}-C^{14}$$
  $C^{0}$   $C^{21}-R^{10}$  (1 1 f)

上式中、 $C^{11}$ 、 $C^{12}$ 、 $C^{13}$ 、 $C^{14}$ 、 $C^{17}$ 及び $C^{18}$ は前述の意味を表し、 $C^{20}$ は $C^{11}$ また $C^{21}$ は $C^{13}$ とそれぞれおなじ意味を表す。また、上記各化合物において、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、 $1\sim2$ 個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、フッ素原子により置換されていてもよい1,4-シクロヘキセニレン基、1,3-ジオキサン-トランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基又はピリジン-2,5-ジイル基は1個以内であることが好ましく、その場合の他方の環はトランス-1,4-シクロヘキシレン基あるいは $1\sim2$ 個のフッ素原子又はメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基である。

本発明において、一般式(1)の化合物について、製造例を以下に挙げる。勿論本発明の主旨、及び適用範囲は、これら製造例により制限されるものではない。

[0035]

(製法1) 一般式(12)

[0036]

【化9】

$$R^{1}-(A^{1}-Z^{1})_{a}-(A^{2}-Z^{2})_{b}$$
  $F$   $F$  (12)

(式中、 $R^1$ 、 $A^2$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、a及びbはそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。) で表されるベンゼン誘導体に対し、ハロゲン基を導入して一般式(13)

[0037]

【化10】

$$R^{1}-(A^{1}-Z^{1})_{a}-(A^{2}-Z^{2})_{b}-F$$
 $W^{3}$ 
 $(13)$ 

(式中、 $R^1$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、a及びbはそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表し、 $W^3$ はハロゲンを表す。)で表されるベンゼン誘導体を得る。このとき $W^3$ は塩素、臭素及びよう素が好例として挙げられるが、よう素がより好ましい。



得られた一般式(13)の化合物に、一般式(14)

[0038]

【化11】

$$\longrightarrow_{HO} (Z^3 - A^3)_c - (Z^4 - A^4)_d - R^2$$
 (14)

(式中、 $R^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、c及びdはそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。) で表されるアセチレン誘導体をカップリング反応させ、一般式(15)

[0039]

【化12】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、a、b、c及びdはそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるアセチレン誘導体を得る。

得られた一般式(15)の化合物を水素添加して、一般式(16)

[0040]

【化13】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$  、 $Z^4$ 

得られた一般式(16)の化合物に塩基を反応させ、一般式(17)

【0041】 【化14】

$$R^{1}-(A^{1}-Z^{1})_{a}-(A^{2}-Z^{2})_{b} - F_{OM}^{a} - (Z^{3}-A^{3})_{c}-(Z^{4}-A^{4})_{d}-R^{2}$$
(17)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、a、b、c及びdはそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表し、 $M^2$ はリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属等の金属を表す。)で表されるアルコラートを得る。好ましい塩基の例として金属水素化物、金属炭酸塩、金属水酸化物、金属カルボン酸塩、金属アミド、金属等を挙げることができ、中でもアルカリ金属水素化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アミド、アルカリ金属が好ましく、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属水素化物としては水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウムを、アルカリ金属炭酸塩としては炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウムをそれぞれ好ましく挙げることができる。

[0042]

このとき溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、 エーテル系溶媒、炭化水素系溶媒、芳香族系溶媒、極性溶媒等を好ましく用いることがで きる。エーテル系溶媒としては、1,4-ジオキサン、1.3-ジオキサン、テトラヒドロフラン



、ジエチルエーテル、t-ブチルメチルエーテル等を、塩素系溶媒としてはジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、四塩化炭素等を、炭化水素系溶媒としてはペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン等を、芳香族系溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等を、極性溶媒としてはN,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等を好例として挙げることができる。中でも、テトラヒドロフラン、ジメチルエーテル等のエーテル系溶媒及びN,N-ジメチルホルムアミド等の極性溶媒がより好ましい。また、前記の各溶媒を単独で使用しても、2種もしくはそれ以上の溶媒を混合して使用してもよい。

反応温度は溶媒の凝固点から還流温度範囲で行うことができるが、-20℃から60℃が好ましい。

[0043]

得られた一般式(17)の化合物をを分子内で置換反応させることにより、一般式(18)

[0044]

【化15】

$$R^{1}-(A^{1}-Z^{1})_{a}-(A^{2}-Z^{2})_{b}-(Z^{3}-A^{3})_{c}-(Z^{4}-A^{4})_{d}-R^{2}$$
(18)

[0045]

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、a、b、c及びdはそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるクロマン誘導体を得ることができる。本反応は一般式(17)で表されるアルコラートの生成反応と同一系内で行なうことが好ましい。

[0046]

(製法2)

1,2,3-トリフルオロベンゼンを出発原料として、製法1と同様の反応を行うことで、一般式(19)

[0047]

【化16】

(式中、 $R^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、c及びdはそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるクロマン誘導体を得る。

得られた一般式(19)の化合物をリチオ化することで、一般式(20)

[0049]

【化17】

$$Li \xrightarrow{F} C (Z^3 - A^3)_c - (Z^4 - A^4)_d - R^2$$
 (20)

(式中、 $\overline{R^2}$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、c及びdはそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。) で表されるリチウム化合物を得る。

[0050]

得られた一般式(20)の化合物を一般式(21)

[0051]

【化18】

$$R^{1}-(A^{1}-Z^{1})_{a}$$
  $\longrightarrow$  O (21)



(式中、 $R^1$ 、 $A^1$ 、 $Z^1$ 及びaはそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるシクロヘキサノン誘導体と反応させることにより、一般式(22)

【0052】 【化19】

$$R^{1-}(A^{1-}Z^{1})_{a} \xrightarrow{F} O (Z^{3}-A^{3})_{c} - (Z^{4}-A^{4})_{d} - R^{2}$$
 (22)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $A^1$ 、 $A^3$ 、 $\overline{A^4}$ 、 $Z^1$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、a、c及びdはそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるアルコールを得る。

[0053]

得られた一般式(22)の化合物を脱水することで一般式(23)

[0054]

【化20】

$$R^{1-}(A^{1-}Z^{1})_{a} - - - - - (Z^{3}-A^{3})_{c} - (Z^{4}-A^{4})_{d} - R^{2}$$
(23)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $A^1$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^1$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^4$  、 $A^3$  、 $A^4$  、 $A^4$ 

得られた一般式(23)の化合物を水素添加することで一般式(24)

[0055]

【化21】

$$R^{1-(A^{1}-Z^{1})_{a}} - C - (Z^{3}-A^{3})_{c} - (Z^{4}-A^{4})_{d} - R^{2}$$

$$(24)$$

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $A^1$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^1$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、a、c及びdはそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるクロマン誘導体を得ることができる。

[0056]

(製法3)

一般式(19)の化合物を酸化することで一般式(25)

[0057]

【化22】

HO 
$$(Z^3-A^3)_c-(Z^4-A^4)_d-R^2$$
 (25)

(式中、 $R^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、c及びdはそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるクロマン誘導体を得る。

得られた一般式(25) の化合物に塩基を反応させ、一般式(26)

[0058]

【化23】

$$M^{a}O - (Z^{3} - A^{3})_{c} - (Z^{4} - A^{4})_{d} - R^{2}$$
 (26)

(式中、 $M^2$ 、 $R^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、c及びdはそれぞれ独立的に一般式(17)と同じ意味を表す。)で表されるクロマン誘導体を得る。

得られた一般式(26) の化合物に一般式(27)



【0059】 【化24】

 $R^{1}-(A^{1}-Z^{1})_{a}-A^{2}-CH_{2}-X^{a}$  (27)

(式中、 $R^1$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $Z^1$ 及びaはそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表し、 $X^2$ は塩素、臭素、よう素、ベンゼンスルホニル機、p-トルエンスルホニル基、メタンスルホニル基又はトリフルオロメタンスルホニル基を表す。)で表される化合物を反応させることで、一般式(28)

[0060]

【化25】

$$R^{1-}(A^{1-}Z^{1})_{a}-A^{2-}CH_{2}O \xrightarrow{F} O (Z^{3}-A^{3})_{c}-(Z^{4}-A^{4})_{d}-R^{2}$$
(28)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^1$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $A^5$ 、 $A^5$ 、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$  、 $A^5$   $A^5$  、 $A^5$  、

[0061]

また、一般式(15)で表される化合物は次の方法によっても合成することができる。

[0062]

(製法4)

一般式(13)で表される化合物と3-メチル-1-ブチン-3-オールをカップリング反応させて一般式(29)

[0063]

【化26】

$$R^{1}-(A^{1}-Z^{1})_{a}-(A^{2}-Z^{2})_{b}$$
 $F$ 
 $F$ 
 $GH$ 

(式中、 $R^1$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、a及びbはそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表される化合物を得る。

得られた一般式(29)で表される化合物に塩基を作用させて一般式(30)

[0064]

【化27】

$$R^{1}-(A^{1}-Z^{1})_{a}-(A^{2}-Z^{2})_{b}$$
  $F$  (30)

(式中、 $R^1$ 、 $A^2$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、a及びbはそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表される化合物を得る。

得られた一般式(30)で表される化合物のアセチリドを調製した後一般式(31)

[0065]

【化28】

(式中、 $R^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、c及びdはそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。) で表されるアルデヒド化合物と反応させることにより、一般式(15)で表される化合物を得

出証特2004-3067659



ることができる。

#### 【実施例】

[0066]

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定される ものではない。また、以下の実施例及び比較例の組成物における「%」は『質量%』を意味 する。

化合物記載に下記の略号を使用する。

THF : テトラヒドロフラン

DMF : N, N-ジメチルホルムアミド

p-TsOH :p-トルエンスルホン酸

Et :エチル基 Bu :ブチル基 CN :ニトリル基

Ms :メタンスルホニル基

[0067]

(実施例1) 7,8-ジフルオロ-6-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]-2-プロピルクロマン(Ia)の合成

【0068】 【化29】

Br 
$$\stackrel{F}{\longrightarrow}$$
  $\stackrel{1) \text{Mg}}{\longrightarrow}$   $\stackrel{C_3\text{H}_7}{\longrightarrow}$   $\stackrel{C_3\text{H}_7}{\longrightarrow}$   $\stackrel{C_3\text{H}_7}{\longrightarrow}$ 

$$p$$
-TsOH  $C_3H_7$   $C_3H_7$   $C_3H_7$   $C_3H_7$   $C_3H_7$   $C_3H_7$   $C_3H_7$ 

$$C_3H_7$$
 $C_3H_7$ 
 $C_3H_7$ 
 $C_3H_7$ 

[0069]

(1-1) 2,3,4-トリフルオロ-1-[1-ヒドロキシ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼンの合成

窒素雰囲気下、マグネシウム7.6 g及びTHF 20 mLを水冷しながら撹拌している中に、2,3,4-トリフルオロブロモベンゼン60 gのTHF (200 mL) 溶液を2時間かけて滴下し、3時間撹拌した。そこへ、4-(トランス-4-プロピルシクロへキシル)シクロへキサノン70 gのTHF (200 mL) 溶液を2時間かけて滴下し、2時間撹拌した。反応溶液を10%塩酸にあけてしばらく撹拌した後有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。有機層を合わせ、水、飽和



食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥して溶媒を減圧留去し、2,3,4-トリフルオロ-1-[1-ヒドロキシ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン110 g(乾燥不十分)を得た。

 $MS m/z : 354 (M^+), 55 (100)$ 

#### [0070]

(1-2) 2,3,4-トリフルオロ-1-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-シクロヘキセニル]ベンゼンの合成

2,3,4-トリフルオロ-1-[1-ヒドロキシ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン110 g(乾燥不十分)をトルエン400 mLに溶解し、p-トルエンスルホン酸無水物10 gを加えて2時間加熱還流した。そこへ水を加えてしばらく撹拌した後有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。有機層を合わせ、水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を減圧留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン)で精製し、2,3,4-トリフルオロ-1-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-シクロヘキセニル]ベンゼン93 gを得た。

 $MS m/z : 336 (M^+), 69 (100)$ 

# [0071]

(1-3) 2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼンの合成

2,3,4-トリフルオロ-1-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-シクロヘキセニル]ベンゼン93 gを酢酸エチル300 mLに溶解し、5%パラジウム炭素(50%含水品)9 gを加えて水素圧0.5 MPaで5時間撹拌した。パラジウム炭素をろ過で除き、溶媒を減圧留去して淡黄色油状物質、淡黄色固体の混合物90 gを得た。このうち80 gを再結晶(エタノール/メタノール/ヘキサン)により精製し、2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(トランス-4-(

 $MS m/z : 338 (M^+), 69 (100)$ 

# [0072]

(1-4) 5-ヨード-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼンの合成

 $MS m/z : 464 (M^+), 69 (100)$ 

#### [0073]

(1-5) 5-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシニル)-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼンの合成

窒素雰囲気下、5-3-ド-2, 3, 4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン25 gをDMF 300 mLに溶解し、トリエチルアミン21 mL、3 ウ化銅(I)0.19 g、及びテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)0.58 gを加えて55  $\mathbb C$  へ加熱した。そこへ1-ヘキシン-3-オール5.9 gのDMF(30 mL)溶液を20分かけて滴下し、3時間撹拌した。反応混合物をチオ硫酸ナトリウム水溶液にあけてしばらく撹拌した後有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。有機層を合わせ、水、10% 塩酸 2 回、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、トルエン)2 回、活性炭処理(アセトン)、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン/アセトン)の順で精製し、5-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシニル)-2, 3, 4-トリフルオ



 $MS m/z : 434 (M^+), 69 (100)$ 

[0074]

(1-6) 5-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシル)-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼンの合成

5-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシニル)-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン20 gをエタノール80 mLに溶解し、5%パラジウム炭素(50%含水品)2 gを加えて水素圧<math>0.5 MPaで6時間撹拌後、一晩放置した。パラジウム炭素をろ過により除き、溶媒を減圧留去して5-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシル)-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン<math>10 gを得た。

 $MS m/z : 438 (M^+), 420 (100)$ 

[0075]

(1-7) 7,8-ジフルオロ-6-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]-2-プロピルクロマンの合成

窒素置換下、水素化ナトリウム(60% in oil)1.23 gをDMF 18 mLに懸濁させた。そこへ5-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシル)-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン9 gのTHF(36 mL)溶液を30分かけて滴下し、40℃で3時間、50℃で3時間撹拌した。トルエンを加えてしばらく撹拌後、有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。有機層を合わせ、水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を減圧留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン)、再結晶(ヘキサン)、再結晶(ヘキサン/エタノール)で精製して無色針状結晶として7,8-ジフルオロ-6-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]-2-プロピルクロマン2.5 gを得た。

 $MS m/z : 418 (M^+, 100)$ 

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

 $\delta$  (ppm): 0.87 (t, J = 7.6 Hz, 3 H), 0.97 (t, J = 7.2 Hz, 3 H), 1.1 1.2 (m, 6 H), 1.25 1.65 (m, 10 H), 1.65 1.9 (m, 12 H), 1.95 2.05 (m, 1 H), 2.6 2.85 (m, 3 H), 3.9 4.05 (m, 1H), 6.58 (d, J = 6.4 Hz, 1 H)

[0076]

(実施例 2 ) 6-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル]-7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマン (Ib)の合成

【0077】 【化30】

F F 1) BuLi F F HO 
$$C_3H_7$$
 F HO  $C_3H_7$  F HO  $C_3H_7$  F HO  $C_3H_7$  F HO  $C_3H_7$  F F  $C_3H_7$  F F  $C_3H_7$  F  $C_3H_7$ 





#### [0078]

(2-1) 4-ヨード-1,2,3-トリフルオロベンゼンの合成

#### [0079]

(2-2) 1-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシニル)-2,3,4-トリフルオロベンゼンの合成

#### [0080]

(2-3) 1-(3-ヒドロキシヘキシル)-2,3,4-トリフルオロベンゼンの合成

1-(3-ヒドロキシ-1-へキシニル)-2,3,4-トリフルオロベンゼンをエタノールに溶解し、5%パラジウム炭素(50%含水品)を加えて水素圧<math>0.5 MPaで6時間撹拌後、一晩放置した。パラジウム炭素をろ過により除き、溶媒を減圧留去して1-(3-ヒドロキシ-1-へキシル)-2,3,4-トリフルオロベンゼンを得た。

#### [0081]

(2-4) 7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマンの合成

窒素置換下、水素化ナトリウム(60% in oil)をDMFに懸濁させた。そこへ1-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシル)-2,3,4-トリフルオロベンゼンのTHF溶液を30分かけて滴下し、50℃で3時間撹拌した。トルエンを加えてしばらく撹拌後、有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。有機層を合わせ、水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を減圧留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン)で精製して7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマンを得た。

#### [0082]

(2-5) 7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマン-6-ほう酸の合成

窒素雰囲気下、7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマンをTHFに溶解し、-60<sup> $\mathbb{C}$ </sup>へ冷却した。そこへブチルリチウム(1.56 Mへキサン溶液)30分かけて滴下し、2時間撹拌した。そこへほう酸トリメチルのTHF溶液を1時間かけて滴下し、室温まで昇温した。反応溶液を10 %塩酸にあけて2時間撹拌した後有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。有機層を合わせ、水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去して7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマン-6-ほう酸を得た。

#### [0083]

(2-6) 6-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル]-7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマンの合成

窒素雰囲気下、4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)プロモベンゼンをトルエンに溶解し、<math>7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマン-6-ほう酸、炭酸カリウム、水及びテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) を加えた。これを加圧下、90℃で5時間撹拌した。反応混合物を水にあけてしばらく撹拌した後有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。有機層を合わせ、水、10%塩酸、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、トルエン)及び再結晶(トルエン/ヘキサン)で精製し、6-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘ



キシル)フェニル]-7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマンを得た。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDC1<sub>3</sub>)

 $\delta$  (ppm): 0.92 (t, J = 7.2 Hz, 3 H), 0.97 (t, J = 7.2 Hz, 3 H), 1.1 1.5 (m, 11 H), 1.5 2.1 (m, 8 H), 2.5 2.9 (m, 3 H), 3.9 4.1 (m, 1H), 6.6 7.0 (m, 1 H), 7.1 7.6 (m, 4 H)

# [0084]

(実施例3)液晶組成物の調製(1)

以下の組成からなるホスト液晶組成物(H)

[0085]

【化31】

$$C_{3}H_{7}$$
  $OC_{2}H_{5}$   $20\%$   $C_{3}H_{7}$   $OC_{4}H_{9}$   $20\%$   $(H)$   $OC_{4}H_{3}$   $30\%$ 

を調製した。ここで(H)の物性値は以下の通りである。

[0086]

ネマチック相上限温度(TN-I): 103.2℃ 誘電率異方性(Δε): 0.03 屈折率異方性(Δn): 0.099

この母体液晶(H)90%と実施例1で得られた(Ia)10%からなる液晶組成物(M-1)を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

[0087]

ネマチック相上限温度(TN-I): 109.0℃ 誘電率異方性(Δε): -0.52 屈折率異方性(Δn): 0.098

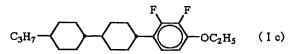
本発明の化合物 (Ia) を含有する液晶組成物 (M-1) は、母体液晶 (H) に比べ、ネマチック相上限温度 (TN-I) は上昇し、誘電率異方性 ( $\Delta$   $\epsilon$ ) は減少して負の値となった。このことから、本発明の化合物は (Ia) は、高い温度でも安定してネマチック相を発現し、誘電率異方性が負であり、その絶対値が極めて大きいことがわかる。

[0088]

(比較例1)液晶組成物の調製(2)

実施例3で調製した母体液晶(H)90%と特許文献1記載の化合物(Ic)

【0089】 【化32】



10%からなる液晶組成物(M-2)を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

[0090]

ネマチック相上限温度(TN-I): 110.2℃ 誘電率異方性(Δε): -0.48 屈折率異方性(Δn): 0.100

特許文献1記載の化合物 (Ic)を含有する液晶組成物(M-2)は、実施例1記載の(M-1)と比

出証特2004-3067659



べ、ほぼ同等のネマチック相上限温度(TN-I)を有するものの、誘電率異方性の絶対値が小さいことがわかる。

# [0091]

(比較例2)液晶組成物の調製(3)

実施例3で調製した母体液晶(H)90%と特許文献2記載の化合物(Id)

[0092]

【化33】

10%からなる液晶組成物(M-3)を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

#### [0093]

ネマチック相上限温度(TN-I): 109.4℃ 誘電率異方性(Δε): -0.22 屈折率異方性(Δn): 0.099

特許文献 2 記載の化合物 (Id)を含有する液晶組成物 (M-3)は、実施例1記載の (M-1)と比べ、ほぼ同等のネマチック相上限温度 (TN-I)を有するものの、誘電率異方性の絶対値が小さいことがわかる。

#### [0094]

(実施例 4) 2-ブチル-7,8-ジフルオロ-6-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシルメトキシ) クロマン (Ie) の合成

# [0095]

# 【化34】

# [0096]

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

(4-1) 1-(3-メチル-3-ヒドロキシ-1-ブチニル)-2,3,4-トリフルオロベンゼンの合成 窒素置換下、2,3,4-トリフルオロブロモベンゼン247 gをDMF 740 mLに溶解し、トリエチルアミン247 mL、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 3.7 g及びよう化 銅(I) 4.4 gを加えて70℃に加熱した。3-メチル-1-ブチン-3-オール108 gを1時間かけて加え、室温で2時間、50℃で1時間、60℃で30分、80℃で2時間撹拌した。水500 mLを加えて室温まで放冷し、濃塩酸200 mLを加えた。これを酢酸エチルで2回抽出し、有機層を合わせて水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、残渣を減圧蒸留(78 84℃/0.65 0.70 mmHg)で精製し、黄色固体として1-(3-メチル-3-ヒドロキシ-1-ブチニル)-2,3,4-トリフルオロベンゼン229 gを得た。



#### [0097]

(4-2) 1-エチニル-2,3,4-トリフルオロベンゼンの合成

1-(3-メチル-3-ヒドロキシ-1-プチニル)-2,3,4-トリフルオロベンゼン229 gに水酸化ナトリウム23 gを加えて<math>120℃で1時間撹拌し、常圧蒸留装置により生成するアセトンを留去した。これを減圧蒸留(101-108℃/34 kPa(256 mmHg))により精製し、ほぼ無色油状物質として1-エチニル-2,3,4-トリフルオロベンゼン110 gを得た。

#### [0098]

(4-3) 1-(3-ヒドロキシ-1-ヘプチニル)-2,3,4-トリフルオロベンゼンの合成

窒素置換下、1-エチニル-2, 3, 4-トリフルオロベンゼン110 gをTHF 440 mLに溶解した。 水冷下、臭化メチルマグネシウム(1.0 M in Toluene / THF = 4 / 1)846 mLを1時間かけて滴下し、そのまま30分撹拌した。ペンタナール72.8 gを1時間かけて滴下し、室温まで昇温して1時間撹拌した。反応溶液を<math>300 g/濃塩酸300 mLにあけてしばらく撹拌し、有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。有機層を合わせ、水、飽和食塩水で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去して褐色油状物質を得た。これをカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、トルエン)で精製し、赤褐色油状物質として1-(3-ヒドロキシ-1-ヘプチニル)-2, 3, 4-トリフルオロベンゼン183 gを得た。

#### [0099]

(4-4) 1-(3-ヒドロキシヘプチル)-2,3,4-トリフルオロベンゼンの合成

1-(3-ヒドロキシ-1-へプチニル)-2,3,4-トリフルオロベンゼン183 gを酢酸エチル730 m Lに溶解し、<math>5%パラジウム炭素(50%含水品)9 gを加えて水素圧0.4 MPaで6時間撹拌した。触媒をろ過により除き(セルロース使用)、溶媒を減圧留去して淡黄色固体として1-(3-ヒドロキシへプチル)-2,3,4-トリフルオロベンゼン170 gを得た。

#### [0100]

(4-5) 2-ブチル-7,8-ジフルオロクロマンの合成

窒素置換下、水素化ナトリウム28.6 gをTHF 160 配及びDMF 160 配に懸濁した。1-(3-1) にドロキシヘプチル)-2,3,4-トリフルオロベンゼン170 gのTHF (160 配) 溶液を少量滴下し、DMF 160 配を加えて55℃まで加熱した。自己発熱の開始を確認し、残りの溶液を1時間かけて滴下し、50℃で30分撹拌した。反応溶液を水にあけ、濃塩酸を加えて有機層を分取した。水層をヘキサンで抽出し、有機層を合わせて水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して薄褐色油状物質170 gを得た。これをカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン)、減圧蒸留(70 126℃/3 mmHg)、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン)で精製し、ほぼ無色油状物質として2-ブチル-7,8-ジフルオロクロマン85 gを得た。

#### [0101]

(4-6) 2-ブチル-7,8-ジフルオロクロマン-2-オールの合成

窒素置換下、2-ブチル-7,8-ジフルオロクロマン85 gをTHF 340 mLに溶解した。-70℃に冷却後、ブチルリチウム(1.59 M in hexane)236 mLを30分かけて滴下し、その後-50℃  $\sim$ -60℃で30分撹拌した。ほう酸トリメチル43 gを30分かけて滴下し、0℃までゆっくり昇温した。酢酸32 mLを10分かけて滴下し、10分撹拌後30%過酸化水素水溶液を30分かけて滴下し、そのまま1時間撹拌した。水200 mLを加えて有機層を分取し、水層を酢酸エチルで抽出した。有機層を合わせ、水、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して淡黄色油状物質101 gを得た。これをカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン→ヘキサン/酢酸エチル)で精製し、淡黄色油状物質として2-ブチル-7,8-ジフルオロクロマン-2-オール40 gを得た。

#### [0102]

(4-7) 2-プチル-7,8-ジフルオロ-6-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシルメトキシ)クロマン(Ie)の合成

2-ブチル-7,8-ジフルオロクロマン-2-オール20.5 gをDMF 70 mLに溶解し、プロモ-トランス-4-ペンチルシクロヘキシルメタン25.1 g及び無水炭酸カリウム11.7 gを加えて1時間加熱還流した。反応溶液を10%塩酸にあけてしばらく撹拌し、トルエンで抽出した。有機



層を10%塩酸2回、水、5%水酸化ナトリウム水溶液2回、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液2回、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、得られた褐色油状物質をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン)、再結晶(アセトン/メタノール)、減圧蒸留(227℃/0.6 mmHg)、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン/トルエン)、再結晶(アセトン/メタノール)、再結晶(アセトン/メタノール)により精製し、無色結晶として2-ブチル-7,8-ジフルオロ-6-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシルメトキシ)クロマン(Ie)8.8 gを得た。

 $MS m/z : 408 (M^+), 55 (100)$ 

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

 $\delta$  (ppm): 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3 H), 0.93 (t, J = 6.8 Hz, 3 H), 0.9 2.1 (m, 26 H), 2.6 2.8 (m, 2 H), 3.73 (d, J = 6.4 Hz, 2 H), 3.9 4.0 (m, 1 H), 6.38 (d, J = 7.6 Hz, 1 H)

#### [0103]

(実施例 5) 2-プトキシ-7,8-ジフルオロ-6-(トランス-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)シクロヘキシルメトキシ) クロマン(If)の合成

【0104】 【化35】

2-ブチル-7,8-ジフルオロクロマン-2-オール20.5 gをDMF 70 mLに溶解し、メタンスルホン酸 4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)シクロヘキシルメチル25 g及び無水炭酸カリウム11.4 gを加えて3時間加熱還流した。反応溶液を10%塩酸にあけてしばらく撹拌し、トルエンで抽出した。有機層を10%塩酸2回、水、5%水酸化ナトリウム水溶液2回、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液2回、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、得られた褐色固体をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン/トルエン)、再結晶(ヘキサン)、再結晶(アセトン)、再結晶(アセトン)により精製し、無色結晶として2-ブトキシ-7,8-ジフルオロ-6-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)シクロヘキシルメトキシ)クロマン(If) 14.7 gを得た。

 $MS m/z : 448 (M^+), 242 (100)$ 

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

 $\delta$  (ppm): 0.86 (t, J = 7.2 Hz, 3 H), 0.93 (t, J = 6.8 Hz, 3 H), 0.8 2.1 (m, 30 H ), 2.6 2.8 (m, 2 H), 3.72 (d, J = 6.4 Hz, 2 H), 3.9 4.0 (m, 1 H), 6.38 (d, J = 8.0 Hz, 1 H)

[0105]

(実施例 6) 6-[2-(トランス-4'-エチルビシクロヘキシル-トランス-4-イル)エチル]-7,8-ジフルオロ-2-ペンチルクロマン(<math>Ig)の合成

【0106】 【化36】

[0107]

(6-1) 6-[2-(トランス-4'-エチルビシクロヘキシル-トランス-4-イル)ビニル]-7,8-ジ



フルオロ-2-ペンチルクロマンの合成

7,8-ジフルオロ-2-ペンチルクロマン30 gのTHF (120 ml) 溶液に-78℃でブチルリチウム/ヘキサン溶液 (90 ml、0.14 mol) を滴下した。-50℃で5時間攪拌し、トランス-4-エチルビシクロヘキシル-4-イルアセトアルデヒド35 gのTHF (70 ml) 溶液を滴下した。2時間かけて0℃まで昇温し、3M塩酸を加えた。酢酸エチルで抽出した(2回)。有機層を合わせ、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順で洗條し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、黄色の固体77 gを得た。粗生成物は精製せずに次の反応に使用した。

粗精製物(77 g)のトルエン(150 ml)溶液に、p-トルエンスルホン酸一水和物3.5 gを加えた。水分離器から留出する水がなくなるまで加熱還流した(約3時間)。反応液を放冷し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えた。水層をトルエンで抽出した。飽和食塩水で洗條し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮し茶色の粉末を得た。カラムクロマトグラフィー(アルミナ、ヘキサン)により精製し、6-[2-(トランス-4'-エチルビシクロヘキシル-トランス-4-イル)ビニル]-7,8-ジフルオロ-2-ペンチルクロマン55 gを微黄色粉末として得た。

#### [0108]

(6-2) 6-[2-(トランス-4'-エチルビシクロヘキシル-トランス-4-イル)エチル]-7,8-ジフルオロ-2-ペンチルクロマン(Ig)の合成

6-[2-(トランス-4'-エチルビシクロヘキシル-トランス-4-イル)ビニル]-7,8-ジフルオロ-2-ペンチルクロマン75 gのTHF/エタノール溶液(350 ml/350 ml)に、5%パラジウム炭素(50%含水品)3.5 gを加え、水素圧下(0.5 MPa)、室温で5時間攪拌した。反応液を濾過(セライト使用)した後、溶媒を留去し、得られた微黄色粉末をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン)、再結晶2回(アセトン)により精製し、、<math>6-[2-(トランス-4'-1)2-エチルビシクロヘキシル-トランス-4-イル)エチル]-7,8-ジフルオロ-2-ペンチルクロマン(Ig) 30 gを白色の粉末として得た。

 $MS m/z : 389 (M^+)$ 

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

 $\delta$  (ppm): 0.77-1.08 (m, 10H), 0.86 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.91(t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.14-1.22 (m, 3H), 1.26 (s,1H), 1.30-1.37 (m, 4H), 1.39-1.46 (m, 3H), 1.51-1.83 (m, 12H), 1.96-2.10 (m, 1H), 2.53 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 2.66-2.82 (m, 2H), 3.98-4.01 (m, 1H), 6.55 (d, J = 6.8 Hz, 1H)

#### [0109]

(実施例7)液晶組成物の調製(4)

実施例3で調製した母体液晶(H)90%と実施例4で得られた(Ie)10%からなる液晶組成物(M-4)を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

ネマチック相上限温度(TN-I): 93.4℃ 誘電率異方性(Δε): -0.63

屈折率異方性(Δn):

0.095

[0110]

(実施例8)液晶組成物の調製(5)

実施例3で調製した母体液晶(H)90%と実施例5で得られた(If)10%からなる液晶組成物(M-4)を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

ネマチック相上限温度(TN-I): 104.2℃ 誘電率異方性(Δ ε): -0.60 屈折率異方性(Δn): 0.097

[0111]

(実施例9)液晶組成物の調製(6)

実施例3で調製した母体液晶(H)90%と実施例6で得られた(Ig)10%からなる液晶組成物(M-4)を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

ネマチック相上限温度(TN-I): 104.8℃ 誘電率異方性(Δε): -0.43



屈折率異方性(Δn): 0.097



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 誘電率異方性が負であってその絶対値が大きな液晶化合物を提供し、垂直配向方式、IPSなど誘電率異方性値が負である液晶組成物を用いる各種表示方式に有用な液晶組成物を提供することである。

【解決手段】 一般式(1)

【化1】

で表されるクロマン誘導体及びそれを用いたネマチック液晶組成物、さらにこれを用いた 液晶表示素子を提供する。本発明の化合物を用いて、垂直配向方式、IPSなどに適した、 負の誘電率異方性値を有する液晶組成物を得ることができる。

【選択図】

なし



# 認定・付加情報

特許出願の番号 特願2004-070573

受付番号 50400412746

書類名 特許願

担当官 第五担当上席 0094

作成日 平成16年 3月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 3月12日

【特許出願人】

【識別番号】 000002886

【住所又は居所】 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100088764

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋3丁目7番20号 大日本イ

ンキ化学工業株式会社内

【氏名又は名称】 高橋 勝利



特願2004-070573

# 出願人履歴情報

識別番号

[000002886]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月17日

変更理由] 新規登録 住 所 東京都板

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

氏 名 大日本インキ化学工業株式会社